

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 983 966 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
08.03.2000 Patentblatt 2000/10

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C01B 33/193, C09C 1/30,  
C08K 3/36

(21) Anmeldenummer: 99115208.3

(22) Anmeldestag: 31.07.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 03.09.1998 DE 19840153

(71) Anmelder:  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
60311 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Blume, Anke, Dr.  
50374 Erfstadt (DE)  
• Freund, Burkhard, Dr.  
50374 Erfstadt (DE)  
• Schwalger, Bernhard  
50374 Erfstadt (DE)  
• Siray, Mustafa, Dr.  
53127 Bonn (DE)  
• Uhrlandt, Stefan, Dr.  
51143 Köln (DE)

### (54) Fällungskieselsäure

(57) Die Fällungskieselsäure mit folgenden Parametern:

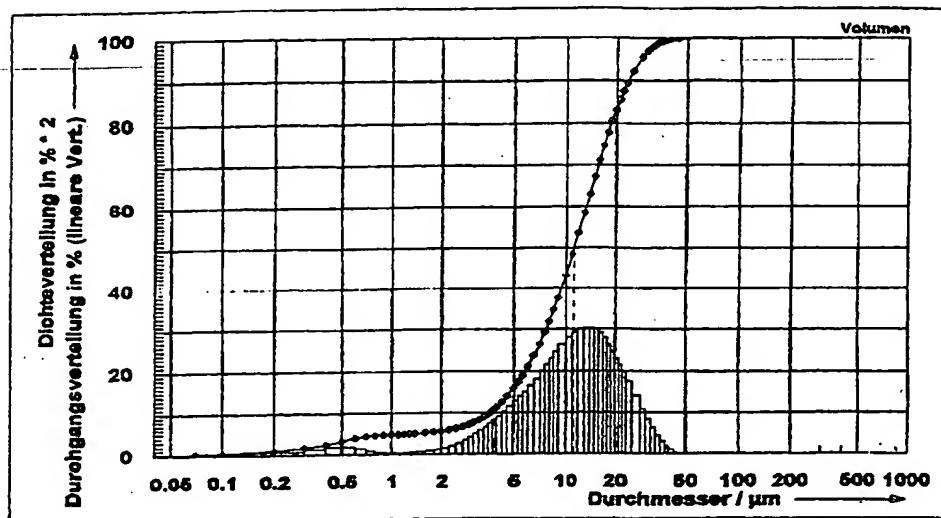
BET-Oberfläche	80 - 180 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 139 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	1,0 - 1,6
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	< 5 %
wk-Koeffizient	< 3,4
abgebaute Partikel	< 1,0 µm
nicht abbaubare Partikel	1,0 - 100 µm

VS 6268424

wird hergestellt, indem man Alkalisilikat mit Mineralsäuren und Aluminiumsulfatlösung bei Temperaturen von 60 - 95 °C bei einem pH-Wert von 7,0 - 10,0 unter ständigem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 - 110 g/l fortsetzt, den pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 einstellt, die Fällungskieseläsüre abfiltriert, wäscht und anschließend trocknet, gegebenenfalls vermaht oder granuliert.

Sie kann als Füllstoff in Kautschukmischungen eingesetzt werden.

EP 0 983 966 A1



Figur 1

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäuren, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Kautschukmischungen.

5 [0002] Es ist bekannt, Fällungskieselsäuren in Kautschukmischungen einzuarbeiten (S. Wolff, Kautschuk, Gummi, Kunstst. 7 (1988) S. 674). Fällungskieselsäuren müssen für die Anwendung in Kautschukmischungen leicht dispergierbar sein. Eine schlechte Dispergierbarkeit ist häufig die Ursache dafür, daß Fällungskieselsäuren in Reifenmischungen nicht zum Einsatz kommen.

10 [0003] Aus dem Dokument WO 95/09128 sind Fällungskieselsäuren bekannt, die in Reifen eingesetzt werden können. Eine Anwendung im Reifenunterbau wird nicht angegeben.

[0004] Durch gestiegene Anforderungen der Reifenindustrie ist auch die verbesserte Dispersion dieser Fällungskieselsäure für die Anwendung in Reifenlauflächen nicht mehr ausreichend.

[0005] In WO 96/30304 wird eine Fällungskieselsäure, die in Reifenlauflächen dispergierbar ist, beschrieben.

15 [0006] Mit der bekannten, in WO 96/30304 beschriebenen Fällungskieselsäure ist eine Reduktion des Rollwiderstandes des Reifens um 20-30% im Vergleich zu mit Ruß gefüllten Reifen möglich. Dies bedeutet eine Kraftstoffersparnis um ca. 5%.

[0007] Zum Rollwiderstand eines PKW-Reifens tragen unterschiedliche Reifenbauteile mit verschiedenen Anteilen bei:

20

25

30

Lauffläche:	50 %
Gürtel:	20 %
Karkasse:	10 %
Seitenwand:	10 %
Wulst:	5 %
Innenschicht:	5 %

[0008] Bei einem LKW-Reifen ist der Anteil der einzelnen Reifensegmente am Rollwiderstand unterschiedlich zu der Verteilung bei einem PKW-Reifen:

35

40

45

Lauffläche:	30 %
Gürtel:	20 %
Karkasse:	24 %
Seitenwand:	10 %
Wulst:	16 %

[0009] Diese Rollwiderstandsanteilverteilung zeigt, daß im PKW-Reifen 50 % und im LKW-Reifen sogar 70 % des Rollwiderstandes durch Bauteile aus dem Reifenunterbau beeinflußt werden. Bislang werden im Reifenunterbau überwiegend Ruße als aktive Füllstoffe eingesetzt.

[0010] Die Erfindung betrifft die Entwicklung von Fällungskieselsäuren für den Einsatz im Reifenunterbau, mit dem Ziel, eine weitere deutliche Absenkung des Rollwiderstandes zu erreichen. Die Voraussetzung für den Einsatz von Fällungskieselsäuren im Reifenunterbau ist deren leichte Dispergierbarkeit.

[0011] Von Seiten der Automobilindustrie besteht die Forderung, den Rollwiderstand um weitere ca. 10 % abzusenken. Dieses ist bislang nicht möglich gewesen.

[0012] LKW-Reifenkunden fordern zusätzlich eine Erhöhung der Lebensdauer von LKW-Reifen. Der Einsatz der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren erfüllt auch diese Forderung mit einer Absenkung der Wärmebildung.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, welche gekennzeichnet ist durch ein  $n$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 0,2 bis 5,0 Gew.-% und einem wk-Koeffizienten kleiner 3,4.

[0014] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann eine BET-Oberfläche von 80 bis 180  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

EP 0 983 966 A1

[0015] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann ein CTAB-Oberfläche von 80 bis 139 m<sup>2</sup>/g aufweisen.  
 [0016] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann durch die folgenden physikalisch-chemischen Daten gekennzeichnet sein:

5

10

15

20

BET-Oberfläche	80 - 180 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 139 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	1,0 - 1,6
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	< 5 %
wk-Koeffizient	< 3,4
abgebaute Partikel	< 1,0 µm
nicht abbaubare Partikel	1,0 - 100 µm

[0017] Die physikalisch-chemischen Daten werden mit folgenden Methoden bestimmt:

BET-Oberfläche Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D

CTAB-Oberfläche bei pH 9, gemäß Jay, Janzen und Kraus in „Rubber Chemistry and Technology“ 44 (1971) 1287

Searszahl nach G.W. Sears, Analyt. Chemistry 12 (1956) 1982

DBP-Zahl ASTM D 2414-88

wk-Koeffizient Cilas-Granulometer 1064 L (Beschreibung siehe unten)

[0018] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann in einer bevorzugten Ausführungsform die folgenden physikalisch-chemischen Daten aufweisen:

40

45

50

BET-Oberfläche	90 - 150 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 130 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	1,0 - 1,6
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	< 2 %
wk-Koeffizient	< 3,4
abgebaute Partikel	< 1,0 µm
nicht abbaubare Partikel	1,0 - 30 µm

[0019] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die folgenden physikalisch-chemischen Daten aufweisen:

5

BET-Oberfläche	90 - 150 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 130 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	1,0 - 1,6
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	0,2 bis 0,66 %
wk-Koeffizient	< 3,4
abgebaute Partikel	< 1,0 µm
nicht abbaubare Partikel	1,0 - 30 µm

10

15

20

25

30

35

BET-Oberfläche	80 - 160 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 140 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	1,0 - 1,6
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	0,2 bis 5 %
wk-Koeffizient	< 3,4
abgebaute Partikel	< 1,0 µm
nicht abbaubare Partikel	1,0 - 100 µm

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkalisilikat mit Mineralsäuren und Aluminiumsulfatlösung bei Temperaturen von 60 - 95 °C bei einem pH-Wert von 7,0 - 11,0 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 g/l - 110 g/l fortsetzt, den pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, anschließend trocknet und gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

[0021] In einer besonderen Form kann die Zugabe von Wasserglas, Aluminiumsulfatlösung und Schwefelsäure für 30 - 90 min unterbrochen und anschließend fortgesetzt werden.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man handelsübliches Natronwasserglas (Modul 3,2 - 3,5) mit Schwefelsäure bei einem pH-Wert zwischen 7,5 und 10,5 umsetzen, wobei ein Teil des Natronwasserglases bereits zum Einstellen des pH-Wertes in die Vorlage gegeben wird. Die Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure wird über einen Zeitraum bis 120 min aufrechterhalten, wobei in einer besonderen Form die Zugabe für 30 - 90 min unterbrochen werden kann, anschließend kann auf pH 3 - 5 angesäuert, filtriert, gewaschen und getrocknet werden.

[0023] Zur Erzielung einer besonders guten Dispergierbarkeit erfolgt die gleichzeitige Zugabe von Natronwasserglas und Schwefelsäure vorzugsweise zwischen 40 - 90 min. Dabei kann die Oberfläche der Kieselsäure über die Fälldauer eingestellt werden.

[0024] Zur Filtration kann man Kammerfilterpressen oder Membranfilterpressen oder Bandfilter oder Drehfilter oder Membranfilterpressautomaten oder zwei der Filter in Kombination einsetzen.

[0025] Zur Trocknung kann man einen Stromtrockner, Etagentrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder ähnliche Einrichtungen einsetzen.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man verflüssigten Filterkuchen in einem Sprühtrockner mit Atomizer oder Zweistoffdüse oder Einstoffdüse und/oder integriertem Fließbett trocknen.

[0027] Zur Granulation kann man einen Walzenkompressor oder ähnliche Einrichtung einsetzen.

EP 0 983 966 A1

[0028] In einer besonders bevorzugten Form können die Fällungskieselsäuren mittels einer Flash-Trocknung getrocknet werden.

[0029] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann mit Organosilanen der Formeln I bis III modifiziert werden:



oder



in denen bedeuten

15 B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -Sx-(wenn q = 2),

R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

20 R: eine C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

25 m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 6 C-Atomen,

30 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine ganze Zahl von 2 bis 8,

35 Alkyl: einen einwertigen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen linearen oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

40 q: 1 oder 2

[0030] Bevorzugterweise können die in der Tabelle 1 aufgeführten Silane eingesetzt werden:

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle :

Silane	Degussa Nomenclature	Chemical Name	Chemical Formula	CAS-No.	EINECS	TSCA/MSI
Si 10*	Bis(2-methoxyethyl)tetrasulfane	$(C_2H_5O)_2S_2(CH_2)_2S_2(C_2H_5O)_2$	40372-72-3	254-896-5	listed/2-3124	
Si 18	Octadecyltrimethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_8H_{17})_3$	3069-40-7	221-388-7	non listed	
Si 16	Hexadecyltrimethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_9H_{17})_3$	16415-12-6	240-464-3	PMN ...	
Si 18*	Octadecyltrimethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_{10}H_{17})_3$	3069-42-9	221-339-2	listed/...	
Si 203	Propyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_2Si(C_2H_5)_3$	2550-02-9	219-842-7	listed/...	
Si 208	Octyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_2Si(C_7H_{17})_3$	2943-75-1	220-941-2	listed/...	
Si 230	3-Chloropropyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_2Si(C_2H_5)_3Cl$	5089-70-3	225-805-8	listed/...	
Si 255*	Ethyl(3-triethoxysilylpropyl)carbamate	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-NHCOOC_2H_5$	17945-05-0	241-872-4	listed/...	
Si 264	3-Thiocyananopropyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-SCN$	34708-08-2	252-161-3	listed/...	
Si 266*	Bis(triethoxysilylpropyl)disulfane	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-S_2(C_2H_5)_3Si(C_2H_5)_3$	56708-10-6	260-350-7	not listed	
Si 270*	[3-Triethoxysilylpropyl]methylammonium-chloride in ethanol/water	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-N(C_2H_5)_3Cl$	84901-27-9	284-483-6	not listed	
Si 275*	[3-Triethoxysilylpropyl]dimethylchlorocetyl-ammoniumchloride in ethanol/water	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-N(C_2H_5)_2Cl$	62117-57-1	263-413-7	not listed	
Mixi N 50*	3-Aminopropyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-NH_2$	919-30-2	213-048-4/	listed/2-2061	
Si 251/ Si 252	Bis(3-triethoxysilylpropyl)amine	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-NH(C_2H_5)_2Si(C_2H_5)_3$	13497-8-2	238-818-1		
Si 216	Hexadecyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_{16}H_{33})_3$				

## Silane Emulsions

Degussa Nomenclature	Active Ingredient	Chemical Formula	CAS-No.	EINECS	TSCA
WS 374	Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfane	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-S_2(CH_2)_3Si(C_2H_5)_3$	40372-72-3	254-896-5	listed
WS 405	Octyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_8H_{17})_3$	2943-75-1	220-941-2	listed
WS 431	Hexadecyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_{16}H_{33})_3$	16415-13-7	240-465-9	not listed
WS 650	3-Thiocyananopropyltriethoxysilane	$(C_2H_5O)_3Si(C_2H_5)_2-SCN$	34708-08-2	252-161-3	listed

\* limited availability

[0031] Die Modifizierung mit Organosilanen kann in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieseläure, insbesondere 2 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieseläure, durchgeführt werden, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieseläure und Organosilan während der Mischungsherstellung (*in situ*) oder außerhalb (vormodifiziert) durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Silans und der Kieseläuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt werden kann.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(trimethoxysilyl-propyl)-tetrasulfan (Handelsname Si 69 der Degussa AG) eingesetzt werden.

[0033] Die erfindungsgemäße Fällungskieseläure kann in vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 2 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

[0034] Die Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Silane kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren zur Kautschukmischung erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Füllstoff und Silan während des Mischprozesses bei erhöhten Temperaturen abläuft (in-situ-Modifizierung) oder in bereit vormodifizierter Form (zum Beispiel DE-PS 40 04 781), das heißt, beide Reaktionspartner werden außerhalb der eigentlichen Mischungsherstellung zur Reaktion gebracht.

[0035] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Fällungskieselsäuren mit Organosilanen in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 2 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure zu modifizieren, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungs herstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Silans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

[0036] Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formel I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Kautschukmischungen zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein. So kann ein Verschnitt zwischen Rußen (zum Beispiel Furnace-, Gas-, Flamm-, Acetylenruße) und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, aber auch zwischen Naturfüllstoffen, wie zum Beispiel Clays, Kieselkreiden, weiteren bekannten im Handel erhältlichen Kieselsäuren und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren eingesetzt werden.

[0037] Das Verschnittsverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Das Verhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen kann 5 - 95 % betragen.

[0038] Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können in allen mit Beschleuniger/Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, eingesetzt werden. Zu nennen sind hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

[0039] Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

[0040] Weitere Zusätze, wie Weichmacher, Stabilisatoren, Aktivatoren, Pigmente, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel, können in den üblichen Dosierungen eingesetzt werden.

[0041] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren, mit und ohne Silan, können Einsatz in allen Gummanwendungen, vor allem im Reifen, hier vor allem im Reifenunterbau, aber auch zum Beispiel in Fördergurten, Dichtungen, Keilriemen, Schläuchen, Schuhsohlen etc., finden.

[0042] Außerdem kann die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure in Batterieseparatoren, in Silikonkautschuk und als Trägerkieselsäure zum Einsatz kommen.

[0043] Zur Erzielung eines guten Wertebildes in einer Polymermischung ist die Dispersion der Fällungskieselsäure in der Matrix, dem Polymer, von entscheidender Bedeutung.

[0044] Es hat sich gezeigt, daß der wk-Koeffizient ein Maß für die Dispergierbarkeit einer Fällungskieselsäure ist.

[0045] Der wk-Koeffizient wird wie folgt bestimmt:

[0046] Die Messung beruht auf dem Prinzip der Laserbeugung. Dabei wird mit einem CILAS-Granulometer 1064 L gemessen.

[0047] Zur Bestimmung werden 1,3 g der Fällungskieselsäure in 25 ml Wasser überführt und 4,5 min mit Ultraschall bei 100 W (90 % gepulst) behandelt. Danach wird die Lösung in die Meßzelle überführt und eine weitere Minute mit Ultraschall behandelt.

[0048] Die Detektion mit Hilfe zweier sich in einem unterschiedlichen Winkel zur Probe befindlichen Laserdioden erfolgt während der Ultraschallbehandlung. Nach dem Prinzip der Lichtbeugung werden die Laserstrahlen gebrochen. Das entstehende Beugungsbild wird rechnergestützt ausgewertet. Die Methode ermöglicht es, über einen weiten Meßbereich (ca. 40 nm - 500 µm) die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen.

[0049] Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, daß der Energieeintrag durch Ultraschall eine Simulation des Energieeintrags durch mechanische Kräfte in industriellen Mischaggregaten der Reifenindustrie darstellt.

[0050] Die Ergebnisse der Messungen der Partikelgrößenverteilung von erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren und von Vergleichskieselsäuren sind in den Figuren 1 - 6 dargestellt.

[0051] Die Kurven zeigen im Bereich um 1,0 - 100 µm eine erstes Maximum in der Partikelgrößenverteilung und im Bereich < 1,0 µm ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich 1,0 - 100 µm gibt den Anteil an unzerkleinerten Kieselsäurepartikeln nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen (< 1,0 µm) gibt denjenigen Teil an Partikeln

der Kieselsäure an, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist. Diese sehr kleinen Partikel werden in Kautschukmischungen ausgezeichnet dispergiert.

[0052] Der wk-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B), deren Maximum im Bereich 1,0 - 100 µm (B') liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich < 1,0 µm (A') liegt.

[0053] Die Zusammenhänge veranschaulicht die schematische Grafik gemäß Figur 7.

[0054] Der wk-Koeffizient ist damit eine Maß für die „Abbaubarkeit“ (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure. Es gilt, eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner der wk-Koeffizient ist, d.h. je mehr Partikel bei der Einarbeitung in Kautschuk abgebaut werden.

[0055] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren haben wk-Koeffizienten < 3,4. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der nicht abbaubaren Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich 1,0 - 100 µm. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der abgebauten Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich < 1,0 µm. Bekannte Fällungskieselsäuren haben deutlich höhere wk-Koeffizienten und andere Maxima in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem CILAS-Granulometer 1064 L und sind somit schlechter dispergierbar.

[0056] Die Dispergierbarkeit einer Fällungskieselsäure wird durch den Dispersionskoeffizienten D ausgedrückt. Dieser wird gemäß folgender Formel bestimmt:

$$D[\%] = \frac{\text{Summe der Partikelfläche/Bildanzahl} \cdot 10\,000 \cdot \text{Medialafaktor}}{\text{Füllstoffvolumen} \cdot \text{Bildfläche}}$$

20

$$\text{Medialafaktor} = \frac{\text{Füllstoffvolumen}/100 + 0,78}{2}$$

[0057] Die Auswertung erfolgt lichtmikroskopisch bei 150facher Vergrößerung an Glanzachnitten der Vulkanisate. Als nicht dispergierbare Partikel wurden Partikel größer als 28 µm<sup>2</sup> ausgewertet. Es werden 40 Bilder ausgewertet.

### Beispiele

[0058] In den Beispielen werden folgende Stoffe eingesetzt:

SMR 20	Naturkautschuk
SMR 10	Naturkautschuk
Buna CB 10	Butadienkautschuk
35 Krymol 1712	Styrol-Butadien-Kautschuk auf Basis Emulsionspolymerisation
Buna SB 1500	Styrol-Butadien-Kautschuk auf Basis Emulsionspolymerisation
X 50 S	50:50 Verschnitt aus Si 69 (Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan und N 330
ZnO RS	Zinkoxid
Stearinsäure	
40 Sunpar 150	paraffinisches Öl
Naftolen ZD	aromaticisches Öl
Novares C 80	Harz
Koresin (Pastillen)	Phenol Formaldehyd Harz
Antilux 654	Mikrokristalliner Wachs
45 Vulkanox 4020	N-(1, 3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenyleniamin
Vulkanox 4010 NA/LG	Alterungsschutzmittel
Vulkanox HS/LG	Alterungsschutzmittel
Protektor G 35 P	Ozonschutzwachs
Cofill 11 GR	Haftvermittler auf Resorcin-Basis
50 HEXA K	Hexamethylentetramin
DPG	Diphenylguanidin
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfenamid
TBBS	N-tert. Butyl-2-benzthiazylsulfenamid
Schwefel	
55 Crystex unlöslich	unlöslicher Schwefel

Vergleichsprodukte:

[0059]

5	Corax N 326	Ruß der Degussa
	Corax N 375	Ruß der Degussa
	Corax N 660	Ruß der Degussa
	Ultrasil VN2	Kieselsäure der Degussa mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche von ca. 125 m <sup>2</sup> /g; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt 0,16 Gew.-%
	Ultrasil VN3	Kieselsäure der Degussa mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche von ca. 125 m <sup>2</sup> /g; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt 0,17 Gew.-%
10	Hisil 233	Kieselsäure der PPG mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche von ca. 150 m <sup>2</sup> /g; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt 0,33 Gew.-%
	Perkasil KS 300	Kieselsäure der Akzo mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche von ca. 125 m <sup>2</sup> /g; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt 0,14 Gew.-%
	Perkasil KS 404	Kieselsäure der Akzo mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche von ca. 160 m <sup>2</sup> /g; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt 0,15 Gew.-%
	Perkasil KS 408	Kieselsäure der Akzo mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche von ca. 160 m <sup>2</sup> /g; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt 0,15 Gew.-%
15	Zeosil 1165 MP	Kieselsäure der Rhone-Poulenc mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche von ca. 150 m <sup>2</sup> /g; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt 0,65 Gew.-%

%

**Beispiel 1**Herstellung einer Fällungskieselsäure im N<sub>2</sub>-Bereich von 120 - 140 m<sup>2</sup>/g

[0060] In einem Bottich werden unter Röhren 46 m<sup>3</sup> Wasser auf 88°C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 88°C werden bei pH 9,0, der durch Zugabe von Natronwasserglas eingestellt wird, soviel Natronwasserglas (Modul 3,42, Dichte 1,348) und 96%-ige Schwefelsäure unter ständigem Röhren zudosiert, so daß nach 125 min ein Feststoffgehalt von 88,5 g/l erreicht ist. Zusätzlich werden gleichzeitig unter ständigem Röhren 265 l einer Aluminiumsulfatlösung (Dichte 1,28) zudosiert. Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend getrocknet und gegebenenfalls vermahlen.

[0061] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

30

35

40

BET-Oberfläche	123 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	110 m <sup>2</sup> /g
BET/CTAB	1,12
DBP-Zahl	203 ml/100 g
Searszahl	9,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	0,59 %
wk-Koeffizient	0,5

**Beispiel 2**

45

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N<sub>2</sub>-Bereich von 130 - 150 m<sup>2</sup>/g

[0062] In einem Bottich werden unter Röhren 53,5 l Wasser auf 80°C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 80°C werden bei pH 9,0, der durch Zugabe von Natronwasserglas eingestellt wird, soviel Natronwasserglas (Modul 3,42, Dichte 1,348) und 50 %-ige Schwefelsäure unter ständigem Röhren zudosiert, so daß nach 67 min ein Feststoffgehalt von 92,9 g/l erreicht ist. Zusätzlich werden unter ständigem Röhren 0,255 l einer Aluminiumsulfatlösung (Dichte 1,28) zudosiert. Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeit trocknung unterworfen und gegebenenfalls vermahlen.

[0063] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

5

10

BET-Oberfläche	129 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	124 m <sup>2</sup> /g
BET/CTAB	1,04
DBP-Zahl	243 ml/100 g
Searszahl	16,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	0,59 %

**Beispiel 3**

15

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N<sub>2</sub>-Bereich von 120 - 140 m<sup>2</sup>/g

[0064] In einem Bottich werden unter Rühren 54,6 l Wasser auf 80°C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 80°C werden bei pH 9,0, der durch Zugabe von Natronwasserglas eingestellt wird, soviel Natronwasserglas (Modul 3,42, Dichte 1,348) und 50%ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zudosiert, so daß nach 67 min ein Feststoffgehalt von 91,4 g/l erreicht ist. Zusätzlich werden unter ständigem Rühren 0,784 l einer Aluminiumsulfatlösung (Dichte 1,28) zudosiert. Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeitzrocknung unterworfen und gegebenfalls vermahlen.

[0065] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

30

35

BET-Oberfläche	152 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	129 m <sup>2</sup> /g
BET/CTAB	1,19
DBP-Zahl	241 ml/100 g
Searszahl	16,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	0,98 %

**Beispiel 4**

40

Herstellung einer Fällungskieselsäure im N<sub>2</sub>-Bereich von 120 - 140 m<sup>2</sup>/g

[0066] In einem Bottich werden unter Rühren 50,4 l Wasser auf 80°C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 80°C werden bei pH 9,0, der durch Zugabe von Natronwasserglas eingestellt wird, soviel Natronwasserglas (Modul 3,42, Dichte 1,348) und 50%ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zudosiert, so daß nach 67 min ein Feststoffgehalt von 97,6 g/l erreicht ist. Zusätzlich werden unter ständigem Rühren 1,47 l einer Aluminiumsulfatlösung (Dichte 1,28) zudosiert. Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeitzrocknung unterworfen und gegebenfalls vermahlen.

[0067] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

55

BET-Oberfläche	130 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	101 m <sup>2</sup> /g
BET/CTAB	1,29

(fortgesetzt)

DBP-Zahl	227 ml/100 g
Searszahl	18,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	1,96 %

5

**Beispiel 5**

10 Herstellung einer Fällungskieselsäure im N<sub>2</sub>-Bereich von 140 - 160 m<sup>2</sup>/g

[0068] In einem Bottich werden unter Rühren 50,4 l Wasser auf 80°C erwärmt. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 80°C werden bei pH 9,0, der durch Zugabe von Natronwasserglas eingestellt wird, soviel Natronwasserglas (Modul 3,42, Dichte 1,348) und 50%ige Schwefelsäure unter ständigem Rühren zudosiert, so daß nach 67 min ein Feststoffgehalt von 99,4 g/l erreicht ist. Zusätzlich werden unter ständigem Rühren 2,21 l einer Aluminiumsulfatlösung (Dichte 1,28) zudosiert. Danach wird Schwefelsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes zwischen 3 und 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf einer Filterpresse abgetrennt, gewaschen und anschließend einer Kurz- oder Langzeitrocknung unterworfen und gegebenfalls vermahlen.

[0069] Die erhaltene Fällungskieselsäure hat die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

20

BET-Oberfläche	154 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	100 m <sup>2</sup> /g
BET/CTAB	1,54
DBP-Zahl	222 ml/100 g
Searszahl	16,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	4,28 %

25

30

**Beispiel 6**

35 [0070] Bestimmung des wk-Koeffizienten mit dem Cilas Granulometer 1064 L an einer erfundungsgemäßen Kiesel-säure mit einer BET-Oberfläche von 110-130 m<sup>2</sup>/g gemäß Beispiel 1 und Vergleich mit Standardkieselsäuren im selben Oberflächenbereich. Zusätzlich sind die Werte B, A, B' und A' gemäß Figur 7 angegeben.

40

Produktnname	CTAB-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	wk-Koeffizient	B	A	B' [μm]	A' [μm]
Ultrasil VN 2	120	20	40	2	13,3	0,5
Perkasil KS 300	120	6	24	4	11,7	0,5
KS Beispiel 1	123	0,5	19	37,5	7,7	0,5

45

**Beispiel 7**

50 [0071] Bestimmung des wk-Koeffizienten mit dem Cilas Granulometer 1064 L an einer erfundungsgemäßen Kiesel-säure mit einer BET-Oberfläche von 120-140 m<sup>2</sup>/g und Vergleich mit Standardkieselsäure im selben Oberflächenbe-reich. Zusätzlich sind die Werte B, A, B' und A' gemäß Figur 7 angegeben.

55

Produktnname	CTAB-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	wk-Koeffizient	B	A	B' [μm]	A' [μm]
Hisil 233	138	26,7	32	1,2	14,4	0,5

(fortgesetzt)

Produktname	CTAB-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	wk-Koeffizient	B	A	B' [µm]	A' [µm]
KS Beispiel 9	130	1,5	40	27	3,4	0,5
KS Beispiel 7	129	1,1	30	27,5	3,0	0,5

**Beispiel 8**

10 [0072] Bestimmung des wk-Koeffizienten mit dem Cilas Granulometer 1064 L an einer erfindungsgemäßen Kiesel-säure mit einer BET-Oberfläche von 140-160 m<sup>2</sup>/g und Vergleich mit Standardkieselsäuren im selben Oberflächenbe-reich. Zusätzlich sind die Werte B, A, B' und A' gemäß Figur 7 angegeben.

15

Produktname	CTAB-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	wk-Koeffizient	B	A	B' [µm]	A' [µm]
Zeosil 1165 MP	150	3,4	38,7	11,4	7,9	0,6
Perkasil 404	160	18,3	33	1,8	15,4	0,6
Perkasil 408	160	12,9	27	2,1	13,4	0,6
KS Beispiel 5	154	1,7	22	13	3,4	0,55
KS Beispiel 3	152	1,4	33	24	3,0	0,5

25

Tabelle 2

WK-Koeffizienten der erfindungsgemäßen Fällungskiesel-säuren					
Beispiel Nr.	WK	B	A	B' [µm]	A' [µm]
1	0,5	19	37,5	7,7	0,5
2	1,1	30	27,5	3,0	0,5
3	1,4	33	24	3,0	0,5
4	1,5	40	27	3,4	0,5
5	1,7	22	13	3,4	0,55

**Beispiel 9**

45 [0073] Meßergebnisse der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren nach Beispiel 6 und Beispiel 7 im Vergleich zu Standardfällungskieselsäuren (siehe Figur 1-6 im Anhang).

**Beispiel 10**

50 [0074] Erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach Beispiel 4 (mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 0,59 Gew.-%) im Ver-gleich zu Standardkieselsäure und dem bisher Verwendung findenden verschnitt vom Ruß N 660 und dem Ruß N 375 in einer NR/BR-Mischung für eine Reifenseitenwand:

55

		1	2	3
5	SMR 10	50	50	50
	Buna CB 10	50	50	50
	Corax N 660	20	20	20
	Corax N 375	30	-	-
	Zeosil 1165 MP	-	30	-
10	Erfnungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 4)	-	-	30
	X 50 S	-	3	3
	ZNO RS	3,5	3,5	3,5
	Stearinsäure	2	2	2
15	Naftolen ZD	7	7	7
	Novares C 80	3	3	3
	Protektor G 35 P	3	3	3
	Vulkanox 4020	2,5	2,5	2,5
	Vulkacit D	-	2	2
	Vulkacit CZ-MG-C	-	1	1
20	TBBS	0,8	-	-
	Schwefel	1,8	1,8	1,8
	Mooney-Viskosität ML(1+4)	56	70	64
	Vulkanisatdaten: 160 °C/t <sub>95</sub> %			
25	t <sub>95</sub> [%]	12,4	6,8	6,4
	Modul 300 % [MPa]	5,2	7,0	7,2
	Heat Build Up ΔT <sub>center</sub> [°C]	88	64	51
	Permanent Set [%]	2,6	0,8	0,5
	Phillips-Wert	7	7	8
30	Ball Rebound 60 °C	67	74	79
	tan δ 60 °C	0,129	0,080	0,067

35 [0075] Die erfungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 9 führt gegenüber der Standardkieselsäure Zeosil 1165 MP mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 0,65 Gew.-% und einer CTAB-Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g und einem wk-Koeffizienten von 3,4 und dem bislang in einer Seitenwandmischung Verwendung findenden Ruß N 375 zu einer höheren Vulkanisationsgeschwindigkeit, höheren Modulwerten, niedrigerem Hitzeaufbau (was einer längeren Lebensdauer eines Reifens entspricht) und einem höheren Ball Rebound 60 °C und einem niedrigeren tan δ 60 °C (was einem niedrigeren Rollwiderstand entspricht).

40 Beispiel 11

45 [0076] Erfungsgemäße Fällungskieselsäure nach Beispiel 1 im Vergleich zu dem bisher Verwendung findenden Ruß N 326 in einer NR/SBR-Mischung für eine Reifenkarkasse mit einem speziellen Haftsystem:

		1	2
50	SMR 10	60	60
	Buna SB 1500	40	40
	Corax N 326	50	-
	Erfungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 1)	-	50
55	Ultrasil VN 3	15	15
	X 50 S	-	7

(fortgesetzt)

		1	2
5	ZnO RS	8	8
Stearinsäure	1	1	
10	Cofill 11 GR	5	5
Naftolen ZD	3	3	
Vulkanox 4010 NA/LG	0,5	0,5	
Vulkanox HS/LG	0,8	0,8	
15	HEXA K	1,5	1,5
TBBS	0,8	1,5	
Crystex unlöslich	4	4	
20	DPG	-	2
	Vulkanisatdaten: 160 ° C/t <sub>95</sub> %		
	Trennfestigkeit (tack) [N]	13,8	26,7

[0077] Die erfindungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 1 führt gegenüber dem bislang in einer Karkassmischung mit einem speziellen Haftsystem Verwendung findenden Ruß N 326 zu einer höheren Trennfestigkeit (was einer höheren Verarbeitungssicherheit bei der Konfektionierung entspricht).

25

### Figuren 1 bis 7

[0078]

30 Figur 1 Ergebnis der Messung von Ultrasil VN 2 mit der Laserbeugungsmethode.

Figur 2 Ergebnis der Messung von Perkasil KS 300 mit der Laserbeugungsmethode.

35 Figur 3 Ergebnis der Messung von erfindungsgemäßer Kieselsäure nach Beispiel 1 mit der Laserbeugungsmethode.

Figur 4 Ergebnis der Messung von Hisil 233 mit der Laserbeugungsmethode.

40 Figur 5 Ergebnis der Messung von erfindungsgemäßer Kieselsäure nach Beispiel 4 mit der Laserbeugungsmethode.

Figur 6 Ergebnis der Messung von erfindungsgemäßer Kieselsäure nach Beispiel 2 mit der Laserbeugungsmethode.

45 Figur 7 Ermittlung des wk-Koeffizienten.

### Patentansprüche

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 0,2 bis 5,0 Gew.-% und einem wk-Koeffizienten kleiner 3,4.
2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine CTAB-Oberfläche von 80 bis 139 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 55 3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine BET-Oberfläche von 80 bis 180 m<sup>2</sup>/g aufweist.
4. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch folgende Parameter:

5

BET-Oberfläche	80 - 180 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 139 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	1,0 - 1,6
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	< 5 %
wk-Koeffizient	< 3,4
abgebaute Partikel	< 1,0 µm
nicht abbaubare Partikel	1,0 - 100 µm

10

15

5. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalisilikatlösung mit Mineralsäuren und Aluminiumsalzlösung in wäßrigem Milieu bei Temperaturen von 60 bis 95 °C, bei einem pH-Wert von 7,0 bis 10,0 umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 bis 110 g/l fortsetzt, den pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 einstellt und die erhaltene Fällungskieselsäure auf bekanntem Wege aufarbeitet.

6. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure nach Anspruch 4 mit folgenden Parametern:

25

30

35

40

BET-Oberfläche	80 - 180 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 139 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	1,0 - 1,6
Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	< 5 %
wk-Koeffizient	< 3,4
abgebaute Partikel	< 1,0 µm
nicht abbaubare Partikel	1,0 - 100 µm

45

dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalisilikatlösung mit Mineralsäuren und Aluminiumsulfatlösung bei Temperaturen von 60 - 95 °C bei einem pH-Wert von 7,0 - 10,0 unter ständigem Rühren umsetzt, die Zugabe von Alkalisilikatlösung, Mineralsäure und Aluminiumsulfatlösung gegebenenfalls für 30 bis 90 min. unterbricht, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 - 110 g/l fortsetzt, den pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 einstellt, bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 - 110 g/l fortsetzt, den pH-Wert auf einen Wert zwischen 3 und 5 einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht und anschließend trocknet, gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

50

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Filtration Kammerfilterpressen oder Membranfilterpressen oder Bandfilter oder Drehfilter oder Membranfilterpressautomaten oder zwei der Filter in Kombination einsetzt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Trocknung einen Stromtrockner, Etagentrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder ähnliche Einrichtungen einsetzt.

55 9. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man verflüssigten Filterkuchen in einem Sprühtrockner mit Atomizer oder Zweistoffdüse oder Einstoffdüse und/oder integriertem Fließbett trocknet.

10. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Granulation einen Walzenkompressor oder ähnliche Einrichtungen einsetzt.

11. Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Oberflächen mit Organosilanen der Formel I bis III



10 oder



15 modifiziert sind, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -Sx-(wenn q = 2).

20 R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

R: eine C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe,

n: 0; 1 oder 2,

25 Alk: einen zweiseitigen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

30 Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 6 C-Atomen,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine ganze Zahl von 2 bis 8,

35 Alkyl: einen einwertigen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

40 Alkenyl: einen einwertigen linearen oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

q: 1 oder 2

45 12. Verfahren zur Herstellung der Kieselsäuren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungskieselsäuren mit Organosilanen in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Silans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

50 13. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 mit folgenden physikalisch-chemischen Parametern

55

BET-Oberfläche	80 - 180 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	80 - 139 m <sup>2</sup> /g

**EP 0 983 966 A1**

(fortgesetzt)

5	Verhältnis BET/CTAB	<u>1,0 - 1,6</u>
	Searszahl (Verbrauch 0,1 n NaOH)	5 - 25 ml
10	DBP-Zahl	200 - 300 ml/100 g
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	< 5 %
	wk-Koeffizient	< 3,4
	abgebaute Partikel	< 1,0 µm
	nicht abbaubare Partikel	1,0 - 100 µm

als Füllstoff enthalten.

15

20

25

30

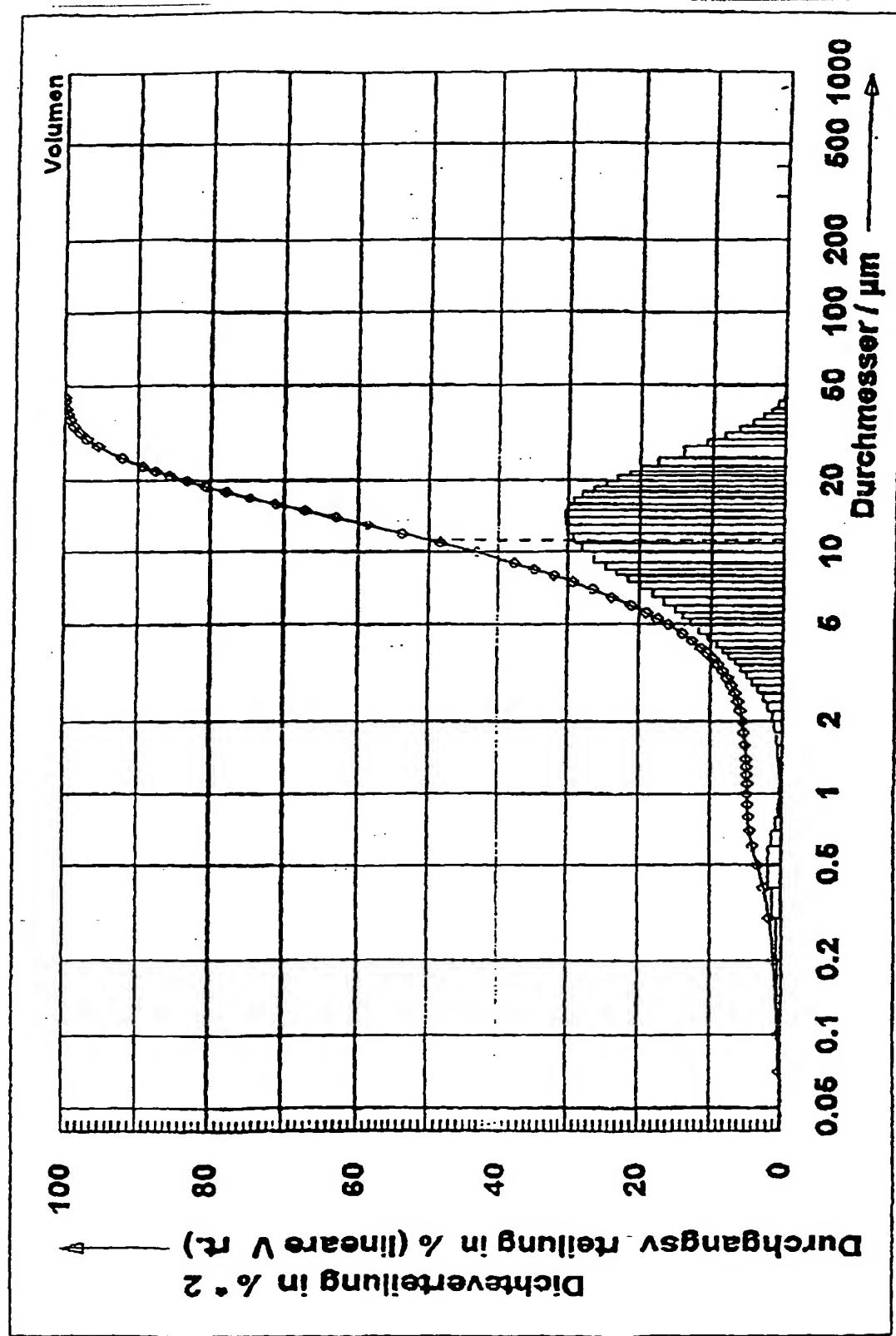
35

40

45

50

55



Figur 1

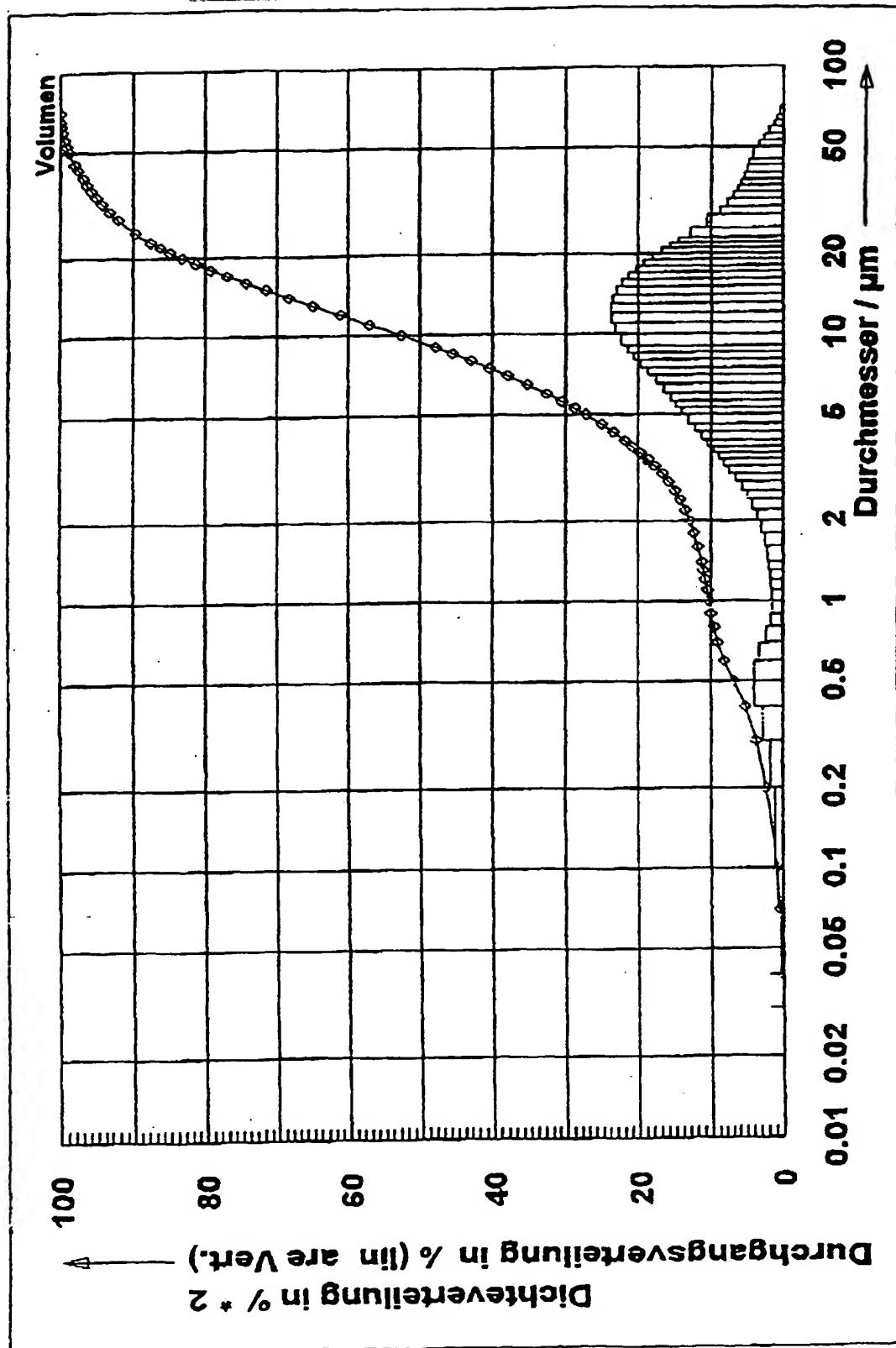


Figure 2

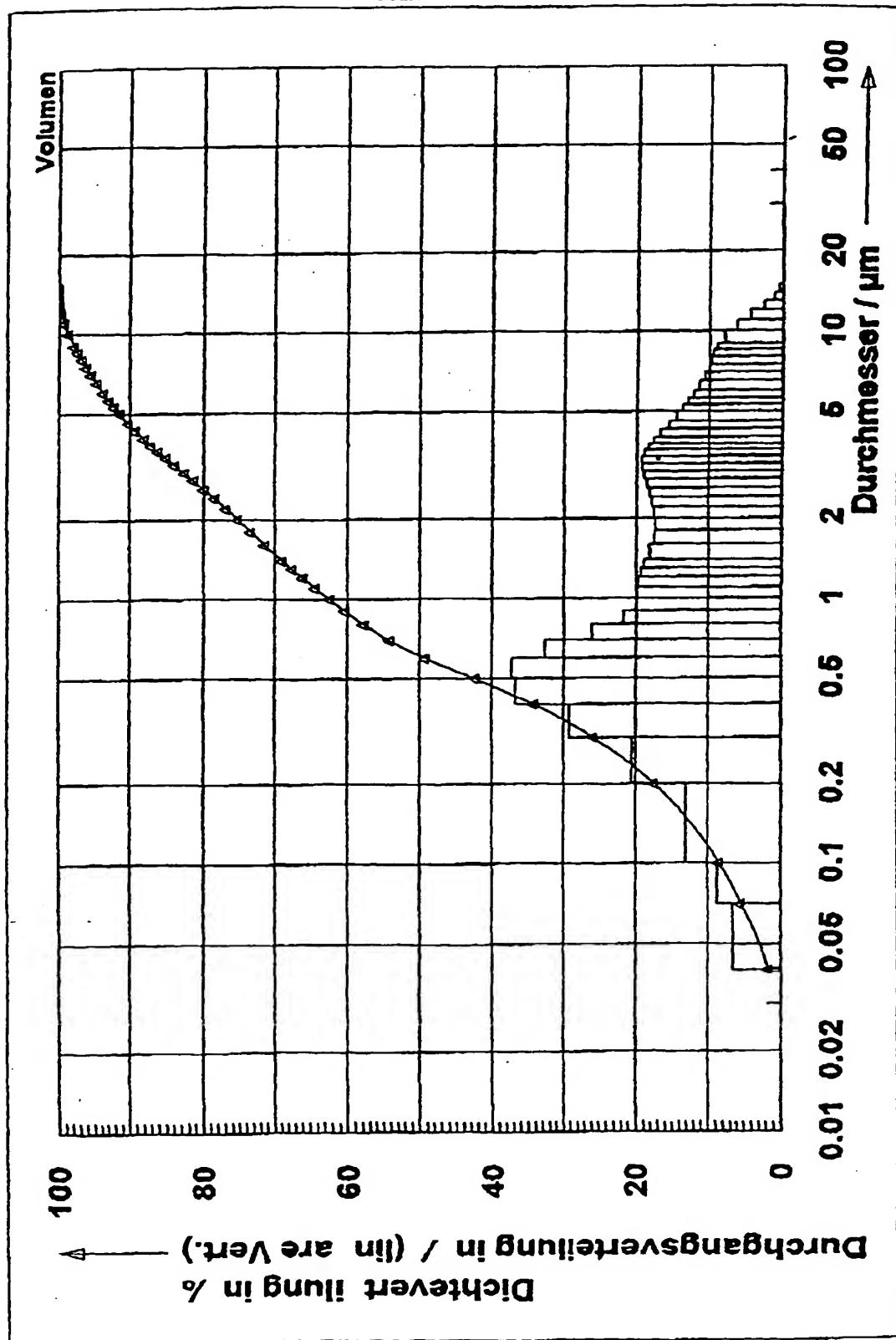
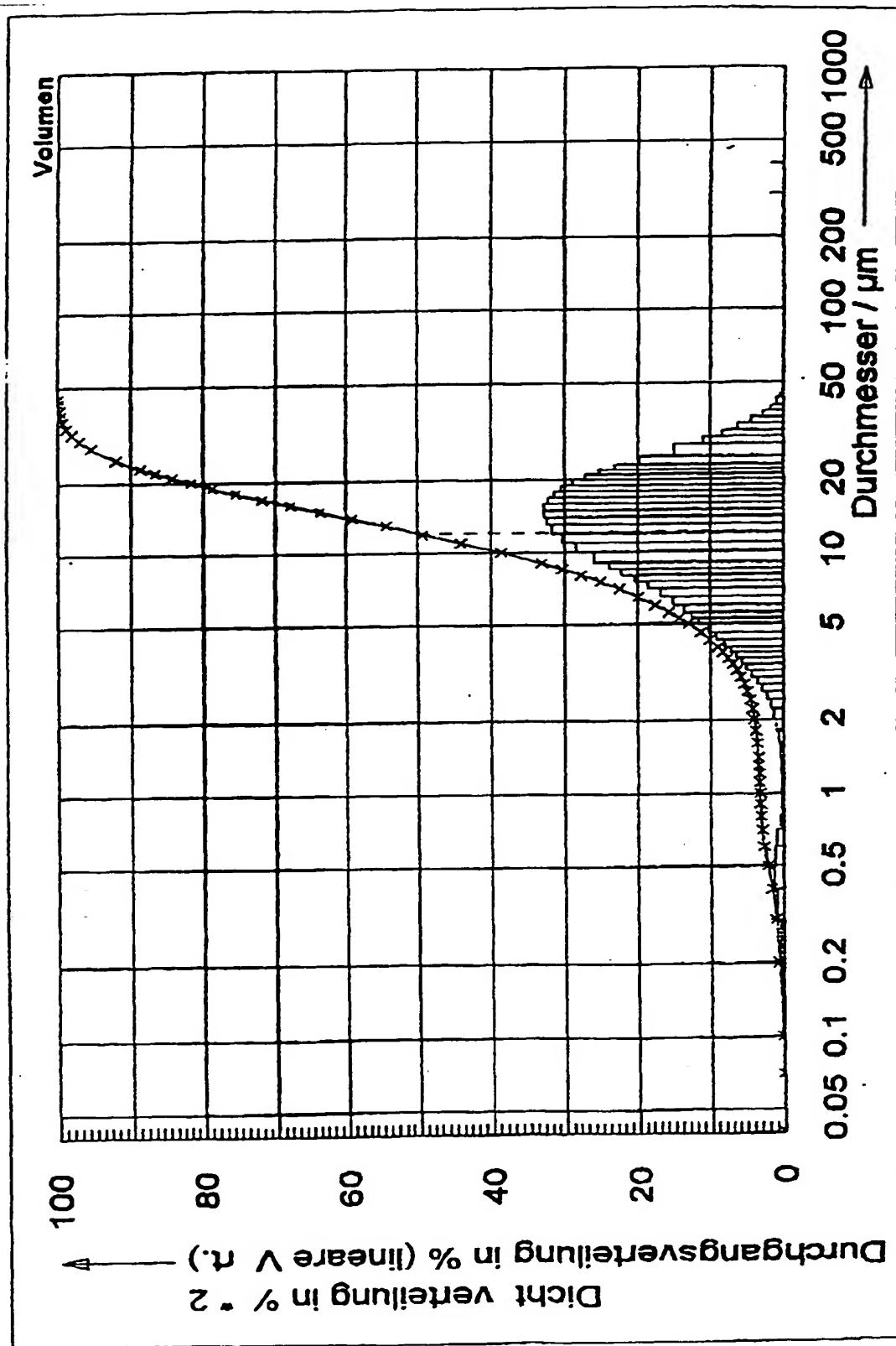


Figure 3



Figur 4

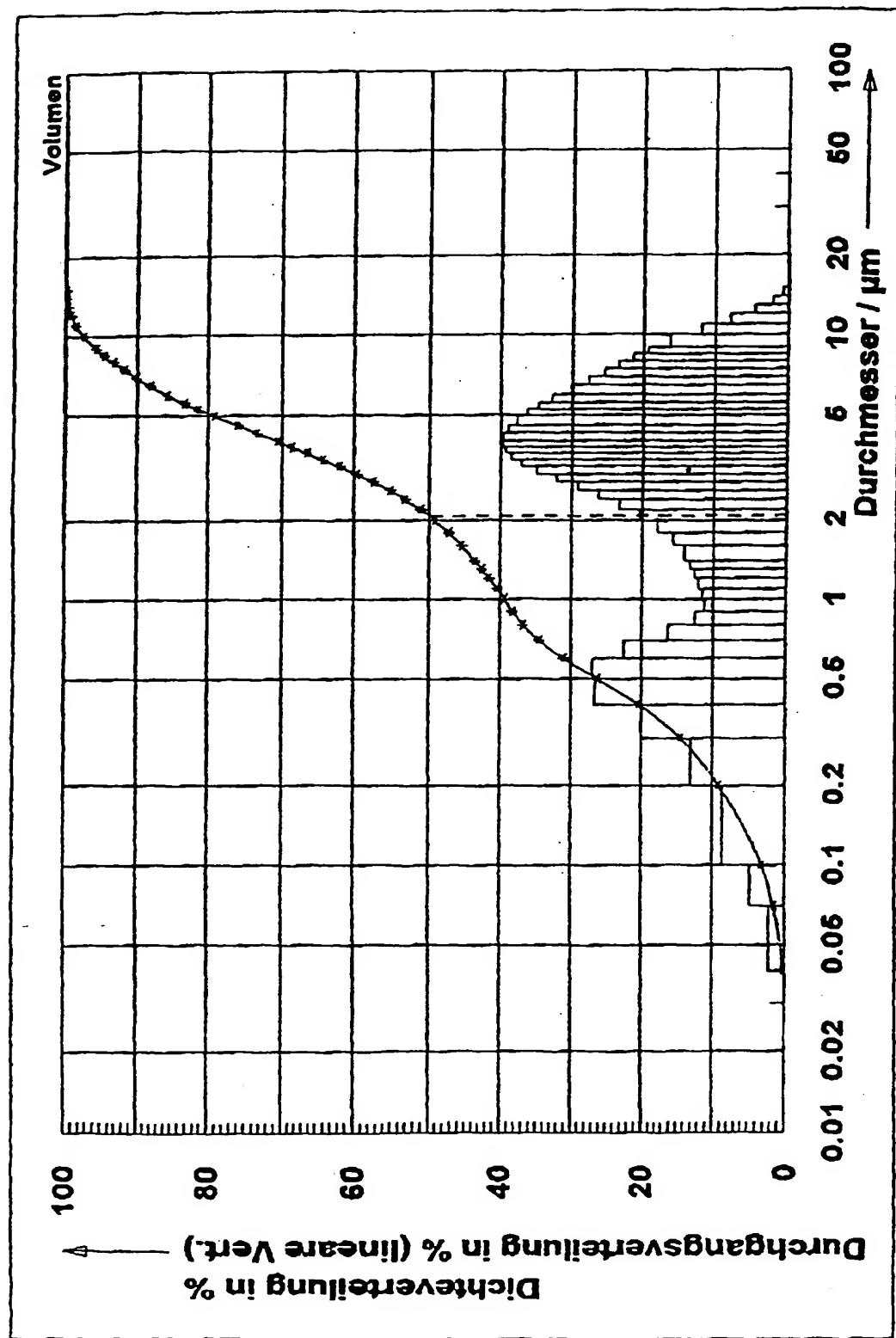


Figure 5

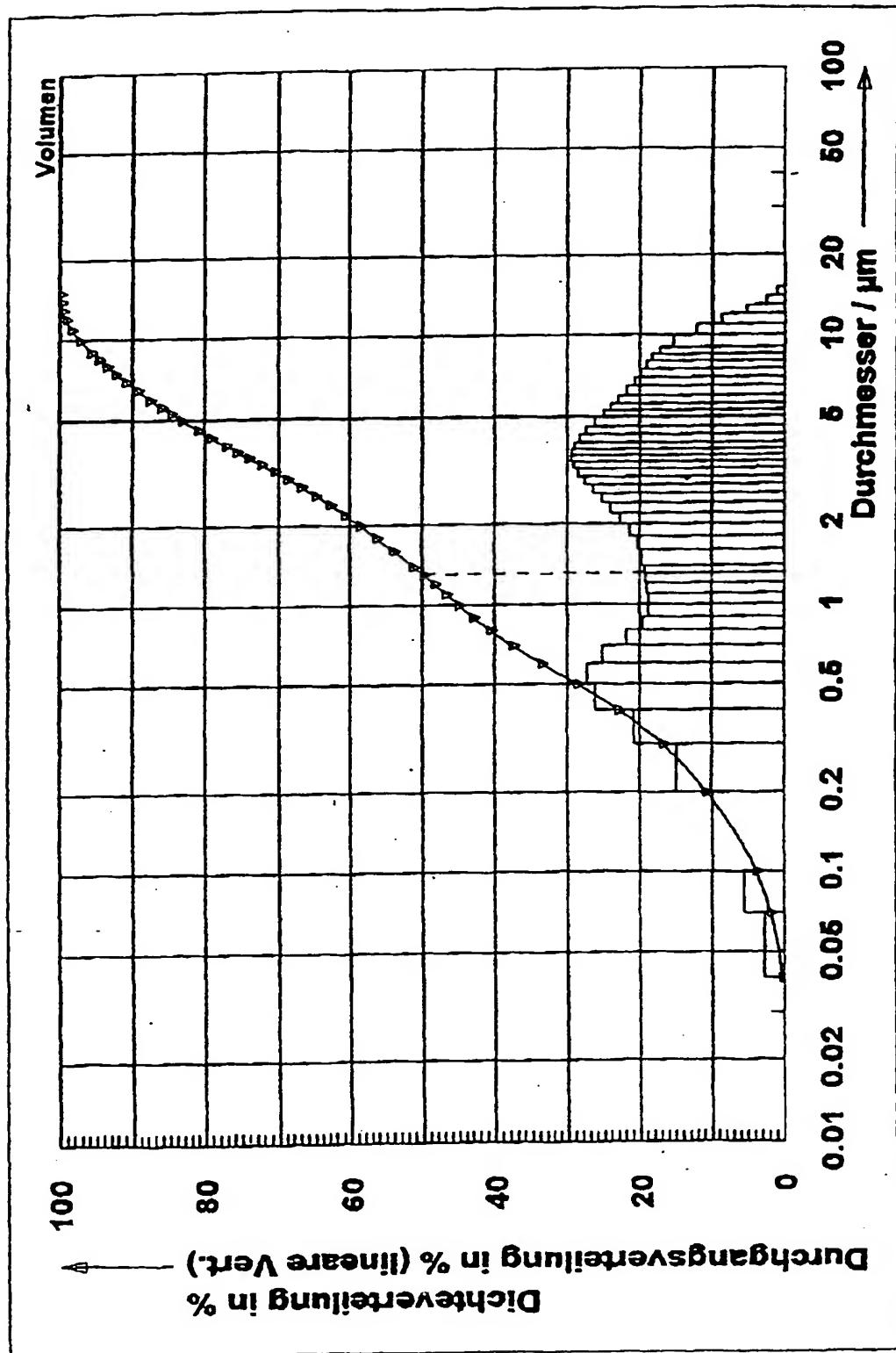
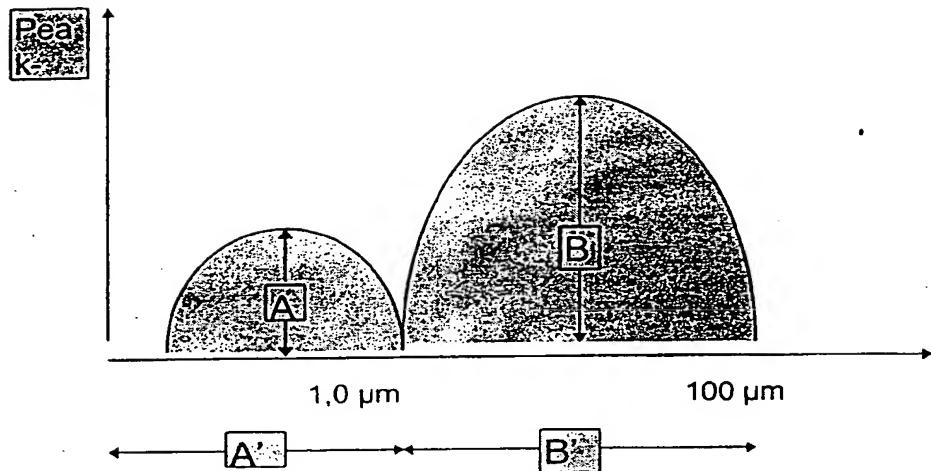


Figure 6



$$w_k = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

A' = Bereich von 0 bis < 1,0 μm

B' = Bereich 1,0 μm - 100 μm

*Figur 7*



Europäisch s  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 5208

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl7)
P, A	EP 0 901 986 A (DEGUSSA) 17. März 1999 (1999-03-17) * Ansprüche 1-15 *	1-13	C01B33/193 C09C1/30 C08K3/36
A	WO 96 30303 A (RHONE POULENC CHIMIE) 3. Oktober 1996 (1996-10-03) * Ansprüche 1,22,23,26-38 * * Seite 9, Zeile 36 - Seite 11, Zeile 37 *	1-10,13	
A	US 4 040 858 A (WASON SATISH K) 9. August 1977 (1977-08-09) * Beispiele 14-23 * * Ansprüche 1-11 *	1-6	
A	EP 0 647 591 A (DEGUSSA) 12. April 1995 (1995-04-12) * Seite 4, Zeile 34 - Seite 5, Zeile 40 * * Ansprüche 1-3 *	1-13	
A	WO 95 09127 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6. April 1995 (1995-04-06) * Seite 6, Zeile 20 - Seite 13, Zeile 4 *	1-10,13	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl7)
A	EP 0 745 558 A (DEGUSSA) 4. Dezember 1996 (1996-12-04) * das ganze Dokument *	1,5-13	C01B
A	DE 44 23 493 A (DEGUSSA) 9. Februar 1995 (1995-02-09)		
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15. Oktober 1999	Rigondaud, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 5208

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0901986 A	17-03-1999	DE 19740440 A JP 11157826 A PL 328556 A	18-03-1999 15-06-1999 29-03-1999
WO 9630303 A	03-10-1996	FR 2732329 A AU 708040 B AU 5338096 A BR 9606287 A CA 2191487 A CN 1152296 A EP 0762992 A JP 10503748 T PL 317375 A TR 970246 T US 5876494 A	04-10-1996 29-07-1999 16-10-1996 23-09-1997 03-10-1996 18-06-1997 19-03-1997 07-04-1998 01-04-1997 21-03-1997 02-03-1999
US 4040858 A	09-08-1977	US 3988162 A US 4015996 A US B564255 I US 4144321 A	26-10-1976 05-04-1977 30-03-1976 13-03-1979
EP 0647591 A	12-04-1995	DE 4427137 A BR 9404019 A CN 1109445 A, B DE 59400068 D ES 2081223 T FI 944679 A JP 2556670 B JP 7172815 A KR 140827 B RU 2076066 C TR 28814 A	13-04-1995 27-06-1995 04-10-1995 01-02-1996 16-02-1996 08-04-1995 20-11-1996 11-07-1995 01-06-1998 27-03-1997 03-04-1997
WO 9509127 A	06-04-1995	FR 2710629 A FR 2723581 A AU 4366797 A AU 686240 B AU 7816394 A CA 2150369 A CN 1114832 A EP 0670813 A FI 952605 A JP 2799773 B JP 8502716 T RU 2092435 C ZA 9408071 A	07-04-1995 16-02-1996 05-02-1998 05-02-1998 18-04-1995 06-04-1995 10-01-1996 13-09-1995 29-05-1995 21-09-1998 26-03-1996 10-10-1997 06-06-1995

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 5208

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0745558 A	04-12-1996	DE 19617039 A BR 9602592 A DE 59602369 D ES 2133864 T JP 9025115 A PL 314565 A TR 961046 A US 5705137 A US 5859117 A ZA 9604505 A	05-12-1996 06-10-1996 12-08-1999 16-09-1999 28-01-1997 09-12-1996 21-12-1996 06-01-1998 12-01-1999 03-09-1996
DE 4423493 A	09-02-1995	AT 142986 T AU 665913 B AU 6893294 A CA 2129607 A,C DE 59400684 D DK 643015 T EP 0643015 A ES 2092850 T FI 943648 A GR 3021417 T JP 2556667 B JP 7149514 A KR 9705188 B NO 942882 A US 5484581 A ZA 9405890 A	15-10-1996 18-01-1996 11-05-1995 08-02-1995 24-10-1996 23-12-1996 15-03-1995 01-12-1996 08-02-1995 31-01-1997 20-11-1996 13-06-1995 14-04-1997 08-02-1995 16-01-1996 16-03-1995